

Gekoppelter Ablauf von Gasdiffusion und Phasengrenzreaktion bei der Reduktion von Eisenoxid zu Eisen

Von Wolfgang Pluschkell, Dortmund

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von Eisenoxiden mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid zu Eisen wird von einer Vielzahl von Einflußgrößen gesteuert. Die wesentlichsten Faktoren sind Temperatur, Gasgesamtdruck und Gasdurchsatz, Partialdrucke der an der Reaktion beteiligten Gaskomponenten, Erzart, Stückgröße und Stückgestalt, Porigkeit des Erzes und der Reaktionsprodukte. Außerdem kann sich das Gefüge des Oxids oder des reduzierten Eisens im Verlauf der Reduktion durch Bildung von Rissen, durch Sinter- oder Schwellvorgänge verändern. In diesem Beitrag soll die Kinetik der isothermen Reduktion dichter und poriger Eisenoxide unter Beschränkung auf die Grundvorgänge anschaulich gemacht werden. Im Schrifttum finden sich ausführliche Darstellungen der Einzelreaktionen ¹⁾, der mathematischen Fassung der Kinetik ¹⁻⁶⁾ und der technischen Reaktionsführung ^{1, 7, 8)}.

Der Grundvorgang der verwickelten und unübersichtlichen technischen Reduktionsprozesse ist die Reduktion eines einzigen, kugelförmigen Erzstückes zu Eisen. Bei der Untersuchung der Kinetik werden die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß die Reduktion bei konstanter Temperatur abläuft und eine Verarmung des Gasstromes an der reduzierenden oder seine Anreicherung an der oxidierten Komponente vernachlässigbar gering ist (isothermer Differential-Reaktor). Die Kugelgestalt ist bei Erzpellets gegeben, im Vergleich zu Erzstücken jedoch nur eine mehr oder weniger zutreffende Näherung. Die im folgenden abgeleiteten Gleichungen können jedoch auf eine andere Geometrie umgeschrieben werden.

Schliffbilder halbreduzierter Probestücke zeigen - wie in Bild 1 schematisch dargestellt - ein unterschiedliches Gefüge, dessen Aufbau im wesentlichen von der Porigkeit des Oxids abhängt. Bei der Reduktion dichter Magnetitstücke bilden sich in der Regel entsprechend Bild 1 a scharf begrenzte, schalenförmige Schichten, die für topologische Reaktionen kennzeichnend sind ⁹⁾. Außen befindet sich die wachsende Eisenschwammschicht, innen der schrumpfende Oxidkern. Die Eisenschicht ist vollständig ausreagiert und von einem Porennetzwerk durchzogen, dessen Volumenanteil 50 bis 60 % beträgt. Zwischen Eisen und Magnetit liegt oberhalb 575 °C eine dichte Wüstitschicht, deren Dicke sich im Verlauf der Reduktion kaum ändert. Da der Sauerstoffaufbau aus der Oberfläche des Wüstits erfolgt und weiterhin Diffusionsvorgänge im Wüstit als angepaßt-mitlaufende Teilschritte nicht geschwindigkeitsbestimmend sind, kann der zweiphasige Oxidkern als eine Phase "Oxid" aufgefaßt werden.

Bei der Reduktion poriger Oxidpellets bildet das aufgelockerte Gefüge nur einen geringen Diffusionswiderstand für das reduzierende Gasgemisch. Nach Bild 1 b erfolgt dann der Sauerstoffaufbau in einer mehr oder weniger breiten Reaktionszone, die bei kleinen Stückradien und/oder großer Porigkeit das gesamte Oxidvolumen einnehmen kann ¹⁰⁾. An den einzelnen Körnern des Gefüges jedoch werden manchmal topologische Schichten beobachtet. Die Schliffbilder 2 und 3 entsprechen den Gefügezuständen 1 a und 1 b.

Zwischen den beschriebenen Modellen a und b sind zahlreiche Übergangszustände mög-

lich: Einmal kann sich die scharfe Reaktionsfront zu einer Reaktionszone auflösen (Reduktion von Hämatit, Erz mit geringer Porigkeit) und zum anderen eine Reaktionszone von einer ausreagierten Eisenschicht umhüllt sein (großer Pellettradius, geringe Porigkeit). Naturgemäß ist die quantitative Berechnung der Grenzfälle einfacher, so daß nur sie hier weiter behandelt werden.

Die Reduktion eines Erzstückes zu Eisen umfaßt eine Reihe von Teilvorgängen, die nacheinander ablaufen müssen: Die reduzierende Gaskomponente - Wasserstoff oder Kohlenmonoxid - diffundiert durch die adhärierende Strömungsgrenzschicht an die Oberfläche des Festkörpers. Anschließend erfolgt die Diffusion durch das Porensystem der ausreagierten Eisenschicht oder auch der reagierenden Oxidzone zum Reaktionsort. An der Phasengrenze Oxid/Eisen/Gas findet die Oxidation zu Wasserdampf oder Kohlendioxid statt, wobei sich die Gasmolzahl nicht ändert:



oder



Das oxidierte Gas diffundiert anschließend auf entgegengesetztem Weg aus dem Erzstück hinaus. Durch Festkörperreaktionen und Diffusionsvorgänge erfolgt die Umwandlung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 und FeO .

D i f f u s i o n i n d e r G a s p h a s e

Der Diffusionsstrom der Gaskomponente i durch die Strömungsgrenzschicht ist dem Konzentrationsgradienten von i und dem Diffusionskoeffizienten D_i proportional:

$$J_i = - F D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Mol s}^{-1}) \quad (3)$$

Wenn das betrachtete Gasgemisch aus nur zwei Komponenten besteht, z. B. aus H_2 und H_2O oder CO und CO_2 , dann ist der Diffusionskoeffizient des Gases 1 in der Mischung mit Gas 2 gleich dem Diffusionskoeffizienten von Gas 2 in derselben Mischung:

$$D_1 = D_2 \quad (4)$$

Zahlenwerte können nach der kinetischen Gastheorie berechnet werden ¹¹⁾. Es gilt:

$$D_1 = D_2 = 1,88 \cdot 10^{-3} \frac{T^{(3/2 + 2\nu - 1)}}{P \cdot \sigma^{1/2}} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{1/2} \quad (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \quad (5)$$

$\sigma_{1,2}$ ist der mittlere Stoßdurchmesser der Moleküle in Å, P der Gesamtdruck in bar; M_1 und M_2 sind die Molekulargewichte der Gaskomponenten; T bedeutet die absolute Temperatur. Der Abstoßungsexponent ν , der die intermolekulare, energetische Wechselwirkung der Gasmoleküle beschreibt ¹²⁾, liegt je nach Gasgemisch zwischen 5 und 9. Die Temperaturabhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten ist infolgedessen gering und entspricht etwa

$$D_i \sim T^{1,75} \text{ bis } T^2 \quad (6)$$

Wenn die Gasdiffusion die Geschwindigkeit einer Reaktion bestimmt, dann sind also nur geringe scheinbare Aktivierungsenergien von wenigen kcal/Mol zu erwarten. Bei 800 °C und 1 atm Gesamtdruck sind $D_{\text{CO}/\text{CO}_2} \approx 2$ und $D_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} \approx 8 \text{ (cm}^2 \text{s}^{-1}\text{)}$.

Bisher sind nur Gasgemische mit zwei Komponenten erörtert worden. Bei technischen Reduktionsprozessen handelt es sich jedoch um Vielkomponentensysteme, in denen häufig das Inertgas Stickstoff die höchste Konzentration aufweist. Die Theorie kommt in diesem Fall zu dem Ergebnis, daß das Inertgas bei entgegengesetzter Diffusion der Gase 1 und 2 von der Komponente mit dem größeren Stoßdurchmesser mitüberführt wird. Dieser Effekt ist in $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Gemischen gering, da sich die σ -Werte nur geringfügig voneinander unterscheiden. In Gasmischungen mit Wasserstoff jedoch bewirkt die Überführung, daß sich an der reagierenden Oxidoberfläche eine geringere Stickstoffkonzentration einstellt als im freien Gasraum.

Beim Übergang des Diffusionsstromes aus dem freien Gasraum in das Porensystem des Erzstückes oder des reduzierten Eisenschwamms vermindert sich die freie Querschnittsfläche. Außerdem muß ein Faktor ξ eingeführt werden, der den Porenverlauf relativ zur Diffusionsrichtung, sowie die Porenvernetzung beschreibt. An Stelle von Gleichung (3) gilt nun

$$j_i = - \epsilon \xi F D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (7)$$

ϵ ist das relative Porenvolumen, ξ wird Labyrinthfaktor genannt. ϵ , ξ und D_i werden in dem Porendiffusionskoeffizienten D_i^P zusammengefaßt:

$$D_i^P = \epsilon \xi D_i \quad (8)$$

ϵ nimmt Werte um 0,5 an, ξ etwa 0,2 bis 0,4. Folglich ist D_i^P etwa 0,1 D_i .

Wenn die Durchmesser der Poren d kleiner als die mittlere freie Weglänge im Gasraum sind, verläuft die Gasdiffusion in den Poren nach dem Knudsen-Mechanismus. Es gilt

$$D_i^K = \frac{d}{6} \left(\frac{8 RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (9)$$

D_i^K ist im Vergleich zu Formel (5) unabhängig vom Gasdruck und den Wirkungsquerschnitten der diffundierenden Gasmoleküle. Bild 4 zeigt die Oberfläche einer reduzierten Eisenschicht; der Porendurchmesser beträgt durchschnittlich 2μ . Bei 800°C und 1 bar Druck ist die freie Weglänge etwa $0,5 \mu$. In diesem Fall ist die Bedingung für Knudsen-Diffusion nicht erfüllt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Porenbildung von der Temperatur und der Reduktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird, so daß diese Folgerung nicht in allen Fällen zutreffen muß ¹³⁾.

Reduktion dichter Eisenoxide

Wie bereits erörtert, bilden sich bei der Reduktion dichter Magnetitstücke häufig scharf begrenzte Schichten von Reaktionsprodukten. Entsprechend Bild 5 seien für die weiteren Überlegungen folgende Vereinbarungen getroffen: r_o ist der Stückradius, der sich im Verlauf der Reduktion nicht ändern soll, r' der veränderliche Radius des schrumpfenden Oxidkerns. Im freien Gasraum ist die Konzentration der reduzierenden Komponente c^o , an der Reaktionsfront c' ; im Gleichgewicht mit Wüstit und Eisen c^* . Die Reaktionsfolge besteht aus drei Teilschritten:

- Diffusion des reduzierenden Gases durch die Strömungsgrenzschicht und durch das Porensystem der ausreduzierten Eisenschicht zur Reaktionsfront,
- Volumenbeständige Phasengrenzreaktion nach Gleichung (1) oder (2),

- Rückdiffusion des oxidierten Gases.

Der Bildung von H_2O oder CO_2 entspricht ein gleich großer Verbrauch an H_2 oder CO . Infolgedessen sind die beiden entgegengesetzt gerichteten Konzentrationsgradienten der reduzierenden und der oxidierten Gaskomponente gleich groß; dasselbe gilt nach den Gleichungen (3) und (4) dann auch für ihre Diffusionsströme. In den folgenden Ableitungen wird deshalb nur noch die Diffusion des reduzierenden Gases betrachtet.

Sieht man von Frühstadien ab, so ist der Einfluß der Diffusion durch die Strömungsgrenzschicht auf die Reduktionsgeschwindigkeit gering und soll hier nicht weiter berücksichtigt werden. Diese Vereinfachung ist deshalb in erster Näherung zulässig, weil die Diffusionswege in dem Porensystem meist wesentlich länger sind als die Dicke der Gasgrenzschicht und weiterhin für die Diffusion in den Poren nur deren freier Querschnitt zur Verfügung steht (siehe Gleichung 8).

Die Diffusion der reduzierenden Gaskomponente durch die ausreagierte Eisenschicht wird beschrieben durch

$$j = -4 \pi r^2 D^P \frac{dc}{dr} \quad (\text{Mol s}^{-1}). \quad (10)$$

Da in der Eisenschicht keine Reaktionen ablaufen, ist der Strom j zur Zeit t für alle Werte $r' \leq r \leq r_0$ gleich groß. Die Integration von (10) nach Trennung der Variablen ergibt

$$j = -4 \pi D^P \frac{r' \cdot r_0}{r_0 - r'} (c_0 - c'). \quad (11)$$

Es wird angenommen, daß die Phasengrenzreaktion nach erster Ordnung verläuft. Dann gilt

$$v = 4 \pi (r')^2 k (c' - c^*) \quad (\text{Mol s}^{-1}). \quad (12)$$

k besitzt die Dimension (cm s^{-1}) . Gasdiffusion und Phasengrenzreaktion sind in einer Reaktionsfolge miteinander gekoppelt und verlaufen daher mit gleicher Geschwindigkeit. Gleichsetzen von (11) und (12) ergibt eine Gleichung für die unbekannte Konzentration c' :

$$c' = \frac{D^P r_0 c^0 + k r' (r_0 - r') c^*}{D^P r_0 + k r' (r_0 - r')}. \quad (13)$$

Gleichung (12) kann nun umgeschrieben werden in

$$v = 4 \pi (r')^2 \cdot k \cdot \frac{D^P r_0 (c^0 - c^*)}{D^P r_0 + k r' (r_0 - r')}. \quad (14)$$

Weiterhin entspricht die Reduktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffausbaugeschwindigkeit:

$$v = -4 \pi (r')^2 d_0 \frac{dr'}{dt}. \quad (15)$$

d_0 ist der Sauerstoffgehalt des Oxides in Mol cm^{-3} . Experimentell wird der Fortgang der Reduktion durch Wägung verfolgt. Es ist deshalb zweckmäßig, den Reduktionsgrad R entsprechend

$$R = \frac{O_{\text{abgebaut}}}{O_{\text{gesamt}}} \quad (16)$$

zu definieren. Für die in diesem Beispiel angenommene Schichtenbildung gilt

$$R = 1 - \left(\frac{r'}{r_0} \right)^3$$

sowie

$$r' = r_0 (1 - R)^{1/3}$$

und

$$dr' = - \frac{1}{3} r_0 (1 - R)^{-2/3} dR. \quad (17)$$

Gleichsetzen der Beziehungen (14) und (15) sowie Einsetzen von (16) und (17) ergibt

$$\dot{R} = \frac{\frac{3 D^P k}{d_0} (c^0 - c^*) (1 - R)^{2/3}}{D^P r_0 + k r_0^2 (1 - R)^{1/3} [1 - (1 - R)^{1/3}]} \quad (18)$$

oder in integrierter Form

$$D^P [1 - (1 - R)^{1/3}] + \frac{1}{6} k r_0 [1 - 3 (1 - R)^{2/3} + 2 (1 - R)] = \frac{D^P k (c^0 - c^*)}{d_0 r_0} t. \quad (19)$$

Die Gleichungen (18) und (19) beschreiben den Reduktionsvorgang, wenn Gasdiffusions- und Phasengrenzreaktionswiderstand vergleichbar sind ^{14, 15)}. Die Grenzgesetze für überwiegende Diffusionshemmung oder überwiegende Hemmung der Phasengrenzreaktion lassen sich leicht ableiten:

Wenn die Reduktion von der Phasengrenzreaktion gesteuert wird, ist $D^P r_0 \gg k r_0^2$, und man erhält

$$\dot{R} = \frac{3 k}{d_0 r_0} (c^0 - c^*) (1 - R)^{2/3} \quad (20)$$

sowie

$$d_0 r_0 [1 - (1 - R)^{1/3}] = k (c^0 - c^*) t. \quad (21)$$

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist dagegen überwiegend diffusionsgehemmt, wenn $D^P r_0 \ll k r_0^2$. Es gelten dann

$$\dot{R} = \frac{3 D^P (c^0 - c^*)}{d_0 r_0^2 [(1 - R)^{-1/3} - 1]} \quad (22)$$

und

$$\frac{1}{6} [1 - 3 (1 - R)^{2/3} + 2 (1 - R)] = \frac{D^P (c^0 - c^*)}{r_0^2 d_0} t. \quad (23)$$

Die Ableitung der Gleichungen (18) - (23) erfolgte unter der Voraussetzung, daß sich das Porengefüge der reduzierten Eisenschicht nicht infolge Sinterung oder Spaltbildung verändert.

Zur Überprüfung der Gleichung (21) hat McKewan Fe_3O_4 -Pellets von 9 mm \emptyset und einem Porenanteil von 6 % im Temperaturbereich von 400 bis 500 °C mit Wasserstoff zu Eisen reduziert ¹⁶⁾. Bild 6 zeigt die Auswertung eines Versuches, aus der hervorgeht, daß sich bei einer Auftragung von $r_0 d_0 [1 - (1 - R)^{1/3}]$ gegen die Zeit t eine Gerade ergibt. Dieses Ergebnis ist nach Gleichung (21) zu erwarten, wenn die Reduktion überwiegend durch die Phasengrenzreaktion gesteuert wird. Die Aktivierungsenergie von k_1 betrug 56,9 kJ Mol⁻¹. Ein ähnlicher Wert ist auch von anderen Autoren ermittelt worden ¹⁷⁾. Der Ausdruck in eckigen Klammern (Gl. 21) entspricht der relativen Dicke der reduzierten Eisenschicht $\Delta r/r_0$, so daß man die einfache Beziehung erhält

$$d_0 \Delta r = k (c^0 - c^*) t. \quad (24)$$

Bei geschwindigkeitsbestimmender Phasengrenzreaktion wächst also die Dicke der reduzierten Eisenschicht linear mit der Zeit an.

Ein stärkerer Einfluß der Gasdiffusion auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist zu erwarten, wenn große Pellets reduziert werden, weil dann die Diffusionswege auch bei geringen Reduktionsgraden relativ lang werden. Bei zeitbestimmender Porendiffusion ist die Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit durch D^P gegeben, folglich nach Gl. (6) etwa proportional $T^{1,8}$. Bild 7 zeigt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit oberhalb 600 °C der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt¹⁸⁾. Bei diesen Versuchen wurden Hämatitpellets von 31 mm Ø und einem Porenvolumen von 19 % in reinem Wasserstoff reduziert. Mikroskopische Untersuchungen ergaben, daß der Sauerstoffausbau allerdings nicht in einer scharfen Reaktionsfront sondern in einer 3 mm breiten Übergangszone erfolgte. Kawasaki und Mitarbeiter¹⁹⁾ stellten fest, daß der Gesamtdruck keinen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit ausübt (Hämatit, 15 - 45 mm Ø, 700 - 1 200 °C). Bei geschwindigkeitsbestimmender Gasdiffusion ist dies Ergebnis verständlich, da $(c^0 - c^*)$ in Gleichung (22) zwar proportional zu P ansteigt, D^P entsprechend Gleichung (5) jedoch umgekehrt proportional zu P abfällt, so daß sich beide Effekte aufheben.

Unter vorgegebenen Reduktionsbedingungen ist die Zeit t , nach der ein bestimmter Reduktionsgrad R erreicht wird, bei zeitbestimmender Phasengrenzreaktion proportional r_0 (Gleichung 21), bei zeitbestimmender Diffusion dagegen proportional r_0^2 (Gleichung 23). Bei einer Auftragung von $\lg t$ gegen $\lg r_0$ mit R als Parameter muß sich also im ersten Fall ein Anstieg von 1, im zweiten Fall von 2 ergeben. Diesen Sachverhalt haben Seth und Ross durch Reduktionsversuche in Wasserstoff bei 750 bis 900 °C überprüft¹⁵⁾. Sie verwandten Hämatitpellets mit Durchmessern von 8,5 bis 17,5 mm und etwa 8,5 % Porenvolumen. In Bild 8 sind die Ergebnisse der Versuche in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Bei einem Reduktionsgrad von 10 % beträgt der Geradenanstieg 1,33 und steigt mit zunehmendem Reduktionsgrad auf 1,88 bei $R = 85$ % an. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß beide Vorgänge die Reduktionsgeschwindigkeit steuern. Zu Reduktionsbeginn überwiegt der hemmende Einfluß der Phasengrenzreaktion, gegen Ende der der Gasdiffusion.

Reduktion poriger Eisenoxide

Die Reduktion poriger Oxidpellets läuft in einer Reaktionszone ab, die sich über das gesamte Volumen erstrecken kann. Unter diesen Bedingungen sind Gasdiffusion und Phasengrenzreaktion in den Poren des reagierenden Oxids miteinander gekoppelt. Die Diffusionsströme der Gaskomponenten sind divergent, da die in allen Teilen des Festkörpers ablaufende chemische Reaktion als Quelle für H_2O oder CO_2 und als Senke für H_2 oder CO wirkt. Thiele hat eine allgemeine Theorie für die Umsetzungsgeschwindigkeit von Gasen an porigen Katalysatoren entwickelt²⁰⁾. In diesem Fall verändert sich der Festkörper während der Reaktion nicht: der Diffusionsstrom ist divergent, jedoch stationär. Wicke und Hedden haben die Theorie von Thiele auf die Vergasung von Kohle und Koks²¹⁾ und von Bogdandy und Riecke auf die Reduktion poriger Oxidpellets²²⁾ übertragen. Weiterführende Ansätze zur Lösung des Problems stammen von Sohn und Szekeley²³⁾, von Trushenski u. a.²⁴⁾ und von Sohn⁵⁾.

Bild 9 zeigt schematisch ein kugelförmiges, poriges Erzstück. Im freien Gasraum ist

die Konzentration der reduzierenden Komponente c^0 . Wie in den vorigen Abschnitten wird angenommen, daß die Diffusion durch die Strömungsgrenzschicht vernachlässigt werden kann. Weiterhin soll die Phasengrenzreaktion nach erster Ordnung ohne Volumenänderung verlaufen. Es gilt dann für den differentiellen Umsatz dv in einer Kugelschale der Dicke dr

$$(dv)_r = 4 \pi r^2 \cdot dr \cdot k_v \cdot (c - c^*)_r \quad (\text{Mol s}^{-1}). \quad (25)$$

In der Theorie von Thiele ist k_v die auf die Volumeneinheit bezogene Geschwindigkeitskonstante

$$k_v = k \frac{F}{V} \quad (\text{s}^{-1}). \quad (26)$$

F bedeutet die Größe der reagierenden Oberfläche.

Der in die Kugelschale eintretende Gasdiffusionsstrom ist

$$(j)_r = 4 \pi r^2 D^P \left(\frac{dc}{dr} \right)_r. \quad (27)$$

In der Schicht wird die reduzierende Gaskomponente zum Teil verbraucht. Dem Umsatz dv entspricht die Divergenz des Diffusionsstromes auf der Strecke dr :

$$(dj)_r - (dv)_r = 0. \quad (28)$$

Differenzieren von Gleichung (27) und Einsetzen des Ergebnisses zusammen mit (25) in Gleichung (28) ergibt:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{k_v}{D^P} \cdot c. \quad (29)$$

Mit den Randbedingungen $dc/dr = 0$ für $r = 0$ und $c = (c^0 - c^*)$ für $r = r_0$ lautet die Lösung dieser Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$\frac{(c - c^*)}{(c^0 - c^*)} = \frac{r_0}{r} \frac{\sinh \frac{r}{r_0} \varphi}{\sinh \varphi}. \quad (30)$$

Unter φ ist der dimensionslose Thiele-Reaktionsmodul nach

$$\varphi = r_0 \sqrt{\frac{k_v}{D^P}}$$

zu verstehen. Gleichung (30) beschreibt den Verlauf der Konzentration der reduzierenden Gaskomponente als Funktion von r . Der Gesamtumsatz im Erzstück ist

$$v = \int_0^{r_0} dv = \int_0^{r_0} k_v (c - c^*) 4 \pi r^2 \cdot dr. \quad (31)$$

Einsetzen der Gleichung (30) und Integration führt zu

$$v = 4 \pi r_0^2 \sqrt{k_v D^P} (c^0 - c^*) \left(\cotgh \varphi - \frac{1}{\varphi} \right) (\text{Mol s}^{-1}). \quad (32)$$

Die Reduktionsgeschwindigkeit verläuft mit maximaler Geschwindigkeit, wenn die Konzentration der reduzierenden Gaskomponente im freien Gasraum und in den Poren des Oxids gleich groß ist. Dann gilt

$$v_{\max} = 4/3 \pi r_0^3 \cdot k_v \cdot (c^0 - c^*), \quad (33)$$

so daß

$$\eta = \frac{v}{v_{\max}} = \frac{3}{\varphi} \left(\cotgh \varphi - \frac{1}{\varphi} \right). \quad (34)$$

Die universelle Thiele-Funktion η ist in Bild 10 wiedergegeben.

Bei kleinen Werten von k_v und r_0 und damit von φ ist $v/v_{\max} = 1$. Die Gasdiffusion in den Makroporen ist ungehemmt, die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Phasengrenzreaktion gesteuert. Für den funktionalen Zusammenhang zwischen v und R gilt

$$v = 4/3 \pi r_0^3 d_0 \dot{R} \quad (\text{Mol s}^{-1}).$$

Einsetzen dieser Beziehung in Formel (33) führt zu

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \dot{R} = \frac{k_v}{d_0} (c^0 - c^*) \quad (\text{Mol s}^{-1}). \quad (35)$$

Nach Gleichung (35) ist die Reduktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Stückgröße. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses haben v. Bogdandy und Riecke Reduktionsversuche in reinem Wasserstoff an Hämatit-Pellets durchgeführt, die 26 % Porenanteil aufwiesen ²²⁾. Bild 11 zeigt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit bei 800 und 900 °C entsprechend Gleichung (35) praktisch unabhängig von der Stückgröße ist, wenn der Pelletradius 10 mm nicht überschreitet. Dieses Ergebnis stimmt mit der Thiele-Theorie überein. Die Reduktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit steigendem Reduktionsgrad ab, obwohl Gleichung (35) einen konstanten Wert voraussagt. Diese Unstimmigkeit ist darauf zurückzuführen, daß für die Geschwindigkeitskonstante k_v ein von der Zeit und damit vom Reduktionsgrad unabhängiger Wert angenommen wurde. Diese Voraussetzung kann jedoch nicht zutreffen, da bei einem porigen Oxidkörper die reagierende, innere Oberfläche im Verlauf der Reduktion abnimmt.

Bei großen Werten des Reaktionsmoduls φ - also großen Werten von k_v und r_0 - wird der Fortschritt der Reaktion durch die Gasdiffusion in den Poren des Pellets bestimmt. Man erhält

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \left(\frac{v}{v_{\max}} \right) = \frac{3}{\varphi} \quad \text{und} \quad \lim_{\varphi \rightarrow \infty} \dot{R} = \frac{3}{r_0 d_0} \sqrt{D^P \cdot k_v} (c^0 - c^*) \quad (\text{Mol s}^{-1}). \quad (36)$$

In diesem Grenzfall ist die Reduktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu r_0 . Eine experimentelle Bestätigung dieses Zusammenhangs ²²⁾ ergab Übereinstimmung nur für Pellets mit Radien von rd. 10 bis 25 mm. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wurde der ausreagierten Eisenschale ein vernachlässigbar geringer Diffusionswiderstand zugeschrieben und für r_0 der Radius des noch reagierenden Pelletkerns eingesetzt. Bei Radien oberhalb 25 mm ist die Reduktionsgeschwindigkeit proportional $1/r_0^2$ in Übereinstimmung mit Gl. (22) gültig für topochemische Reaktionen. Die Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit ergibt geringe Werte, da das Produkt aus den Koeffizienten von Gastransport und Phasengrenzreaktion in Gl. (36) unter der Quadratwurzel steht.

Die Stoffströme bei Umsetzungen an porösen Katalysatoren sind divergent und stationär, an reagierenden Oxiden jedoch divergent und instationär. Dieser Sachverhalt kennzeichnet die Grenzen in der Übertragbarkeit der Thiele-Theorie auf Reduktionsprozesse. Die Weiterentwicklung der theoretischen Ansätze erfordert physikalisch-chemisch begründete Vorstellungen über die Veränderung der Reaktionskonstanten k_v im Verlauf der Reduktion. Dieses Problem haben Sohn und Szekely im Entwurf ihres "grain model" auf elegante Weise zu lösen versucht ²³⁾: Sie idealisieren das Gefüge

des porigen Pellets als regelmäßige Packung von Einzelkörnern gleicher Größe. An den Einzelkörnern soll die Reduktion mikroskopisch-topochemisch mit scharf begrenzter Reaktionsfront ablaufen. Bild 12 zeigt schematisch die zu erwartenden Zustände bei zeitbestimmender Phasengrenzreaktion und bei zeitbestimmender Gasdiffusion. Im ersten Fall gilt Gl. (21), wobei für r_0 der Radius der Einzelkörner einzusetzen ist. Im zweiten Fall liegt eine makroskopisch-topochemische Reaktion vor, für deren Beschreibung Gl. (23) benutzt werden kann. Für die technisch wichtigen Übergangszustände zwischen den beiden Grenzfällen ergibt sich ein verwickeltes, zweckmäßigerweise numerisch zu lösendes Gleichungssystem. Die Anwendung des "grain model" auf die Reduktion poriger Nickeloxid-Pellets mit Wasserstoff ergab eine annehmbare Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ²⁵⁾. Eine strenge Prüfung der Modellvorstellung steht jedoch noch aus. Insgesamt beurteilt gelangt man zu dem Schluß, daß die Kenntnisse über die wechselseitigen Beziehungen zwischen Mikromorphologie und Kinetik von Gas/Festkörper-Reaktionen noch recht begrenzt sind ²⁶⁾.

Z u s a m m e n f a s s u n g

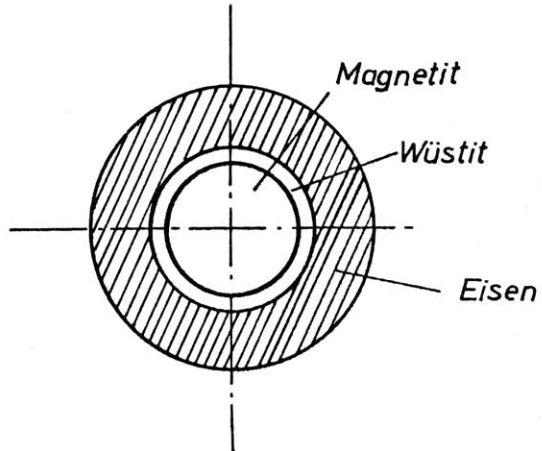
Die Ergebnisse der vorangehenden Überlegungen sind in den Bildern 13 und 14 noch einmal zusammengefaßt. In allen Teildiagrammen ist der Konzentrationsverlauf der reduzierenden und der oxidierten Gaskomponente c_{red} und c_{ox} eingetragen. Weiterhin sind die Abhängigkeiten der Reduktionsgeschwindigkeit vom Stückradius, von den Konzentrationen und der Temperatur angegeben. Bild 13 beschreibt die Reduktion porenfreier oder porenarmer Erze. Die Phasengrenzreaktion steuert die Reduktion, solange die Diffusionswege in der Strömungsgrenzschicht und in der ausreagierten Eisenschicht relativ kurz sind. Mit fortschreitender Reduktion erfolgt ein allmählicher Übergang zu geschwindigkeitsbestimmender Gasdiffusion nach Teilbild b.

Bei der Reduktion hochporiger Sinter und Pellets ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei zeitbestimmender Phasengrenzreaktion unabhängig vom Radius des Erzstückes (Bild 14 a). Mit ansteigendem Stückradius macht sich die Diffusionshemmung in den Poren bemerkbar (Bild 14 b). Die Temperaturabhängigkeit wird dann vor allem von k_v bestimmt, entspricht nach der Thiele-Theorie wegen des Wurzelausdruckes jedoch nur der halben Aktivierungsenergie der Phasengrenzreaktion. Die Übertragbarkeit der Thiele-Theorie auf Reduktionsvorgänge ist jedoch begrenzt. Neue Ansätze zur Lösung des Problems - wie z. B. das "grain model" - bedürfen noch der genauen experimentellen Überprüfung.

S c h r i f t t u m

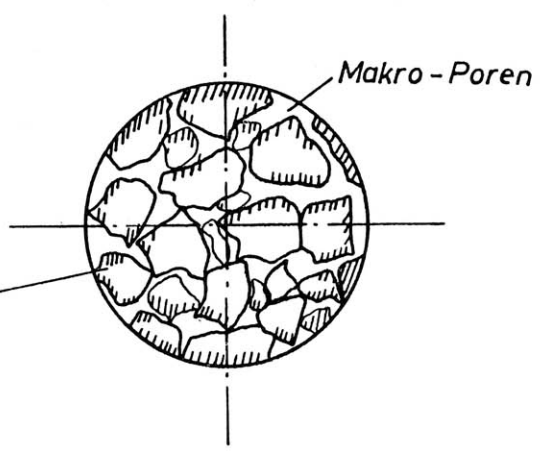
- 1) Bogdandy, L. v. u. H.-J. Engell: "Die Reduktion der Eisenerze." Verlag Stahleisen, Düsseldorf, u. Springer-Verlag, Berlin, 1967.
"The Reduction of Iron Ores", Verlag Stahleisen, Düsseldorf, u. Springer Verlag Berlin, 1971.
- 2) Jeschar, R.: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967) S. 663/67.
- 3) Jeschar, R.: Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972) S. 109/14.
- 4) Szekely, J., J. W. Evans u. H. Y. Sohn: "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, 1976.
- 5) Sohn, H. Y.: Int. Conf. Phys. Chem. Iron and Steelmaking, Versailles, 1978.
- 6) Friedrichs, H. A.: Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980) S. 85/90.
- 7) Strassburger, J. H., Herausgeber: "Blast Furnace Theory and Practice", Gordon and Breach, New York, 1969.
- 8) "Der Hochofenprozess". Kinetisch-dynamisches Simulationsmodell des VDEh. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1973.
- 9) Edström, J. O.: J. Iron Steel Inst. 175 (1953) S. 289/304.
- 10) Bogdandy, L. v., H. P. Schulz, B. Würzner u. I. N. Stranski: Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963) S. 401/09.
- 11) Jost, W.: "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", 3. Auflg. New York 1960.
- 12) Chapman, S. u. T. G. Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases", London 1939.
- 13) Pluschkell, W. u. B. V. S. Sarma: Beitr. elektronen-mikroskop. Direktabb. Oberfl. 4 (1971) S. 603/04.
- 14) Lu, W.-K.: Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) S. 203/06.
- 15) Seth, B. B. L. u. H. U. Ross: Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) S. 180/85.
- 16) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. AIME 221 (1961) S. 140/45.
- 17) Quets, J. M., M. E. Wadsworth u. J. R. Lewis: Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) S. 545/50.
- 18) Bogdandy, L. v. u. W. Janke: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 61 (1957) S. 1 146/53.
- 19) Kawasaki, E., J. Sanscrainte u. T. J. Walsh: AICHE J. 8 (1962) S. 48/52.
- 20) Thiele, E. W.: Ind. Eng. Chem. 31 (1939) S. 916/20.
- 21) Wicke, E. u. K. Hedden: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 57 (1953) S. 636/41.
- 22) Bogdandy, L. v. u. H.-G. Riecke: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 603/09.
- 23) Sohn, H. Y. u. J. Szekely: Chem. Eng. Sci. 27 (1972) S. 763/78.
- 24) Trushenski, S. P., K. Li u. W. O. Philbrook: Met. Trans. 5 (1974) S. 1 149/58.
- 25) Szekely, J. u. J. W. Evans: Met. Trans. B 2 (1971) S. 1 691/98 u. S. 1 699/1 710.
- 26) Pluschkell, W.: ESTEL-Berichte (1976) Hft. 1, S. 26/32.

a) Scharfe Reaktionsfront



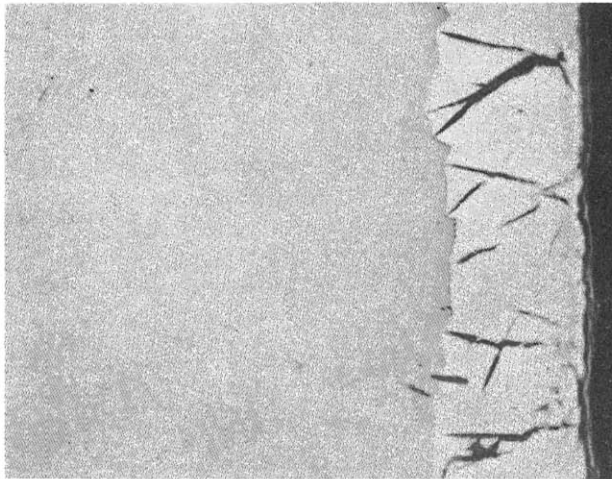
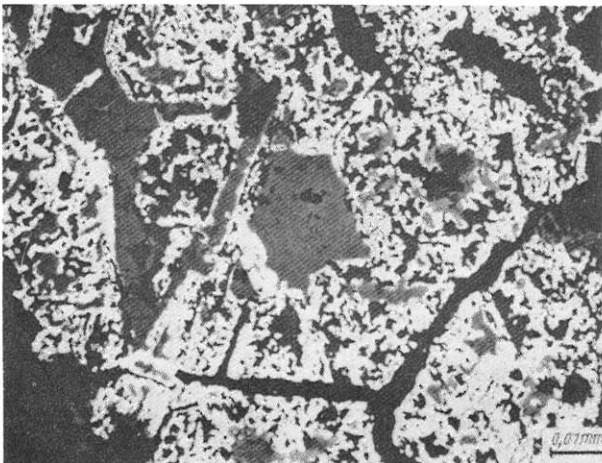
Eisen porig, Oxid dicht

b) Breite Reaktionszone

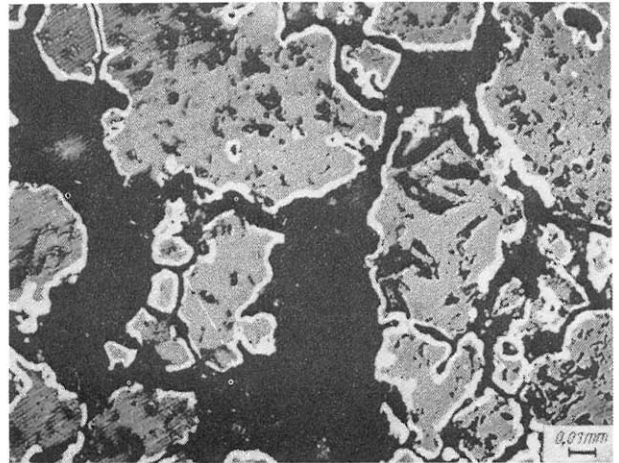


Eisen und Oxid porig

Bild 1: Gefüge teilreduzierter Oxid-Pellets

Bild 2: Magnetit und Eisen 450 °C, H₂, 120 min
(nach J.O. Edström)

a) Hämatit



b) Magnetit

Bild 3: Gefüge teilreduzierter Eisenoxid-Pellets (nach L. v. Bogdandy, H.P. Schulz, B. Würzner und I.N. Stranski)

FeO₁₀₆₈

800°C

$p_{H_2} = 150 \text{ Torr}$

$p_{H_2O} = 38 \text{ Torr}$

60 min

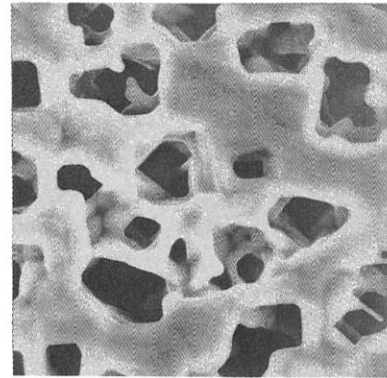
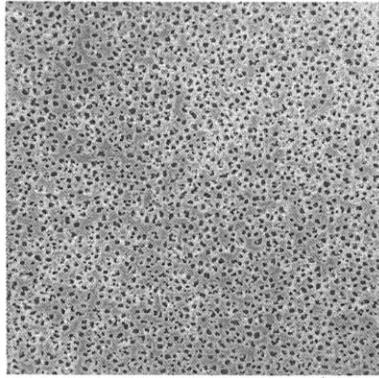


Bild 4: Reduzierte Eisenschicht

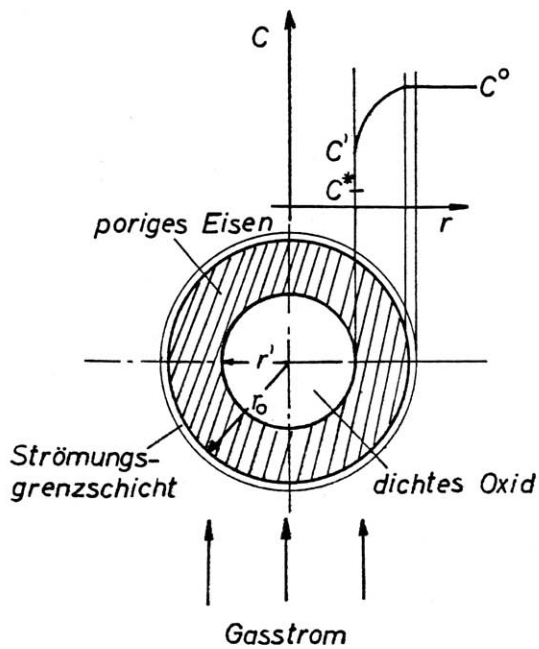


Bild 5: Reduktion dichter Eisenoxide

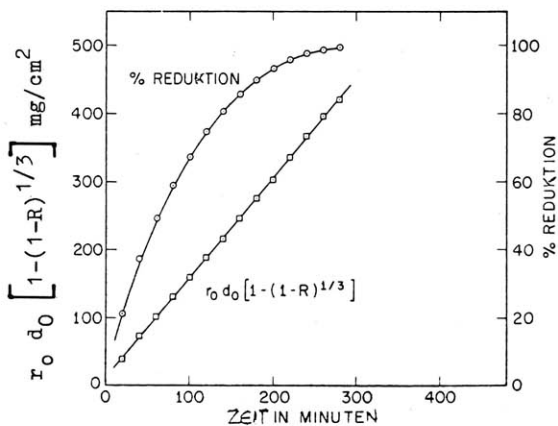


Bild 6: Reduktion eines Magnetit-Pellets bei 470 °C in Wasserstoff (nach W. M. McKewan)

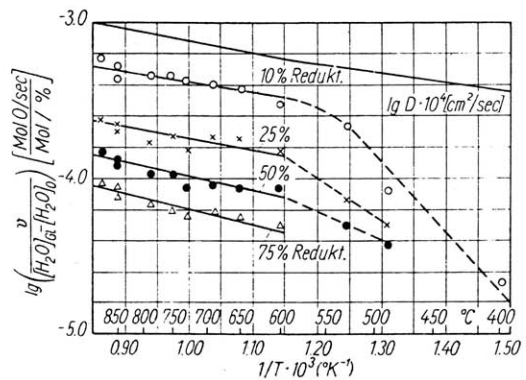


Bild 7: Reduktionsgeschwindigkeit und Gasdiffusionskoeffizient als Funktion der Temperatur (nach L. v. Bogdandy und W. Janke)

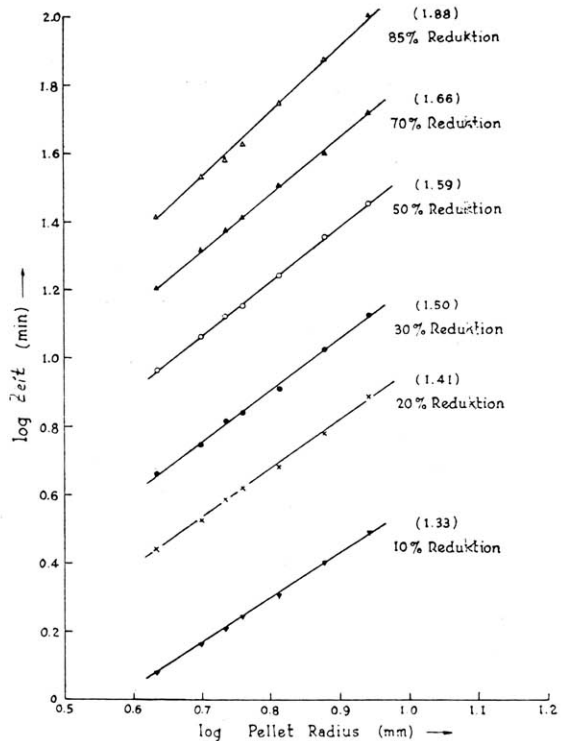


Bild 8: Reduktion von Hämatit-Pellets (nach B. B. Seth und H. U. Ross)

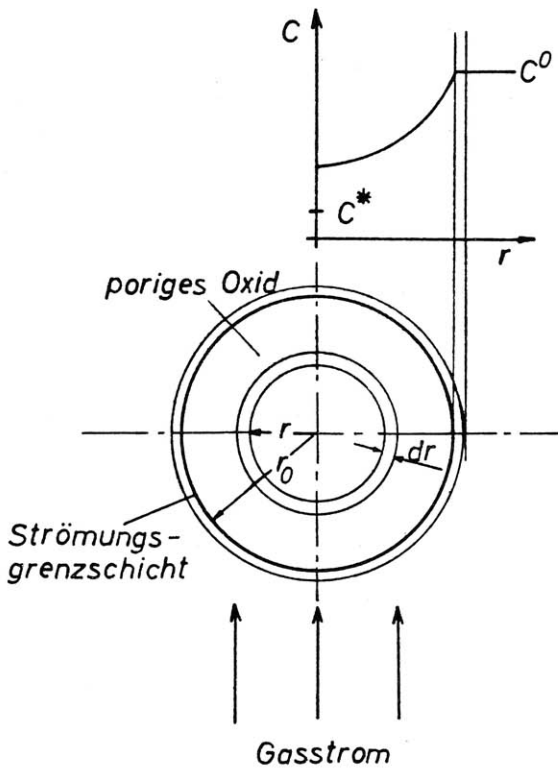


Bild 9: Reduktion poriger Eisenoxide

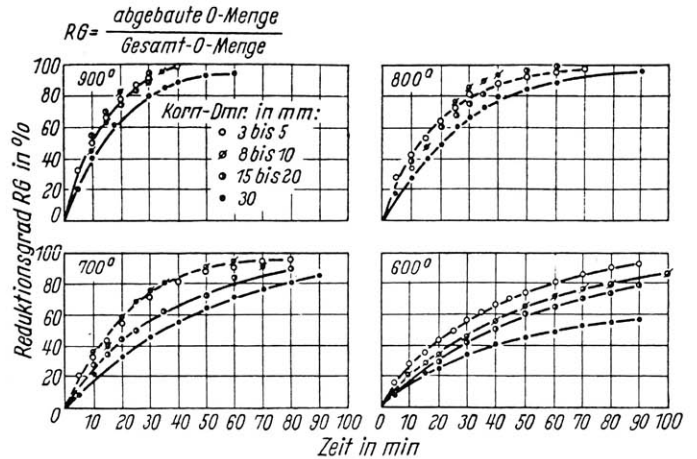


Bild 11: Reduktionsgrad in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Stückgröße (nach L. v. Bogdandy und H.-G. Riecke)

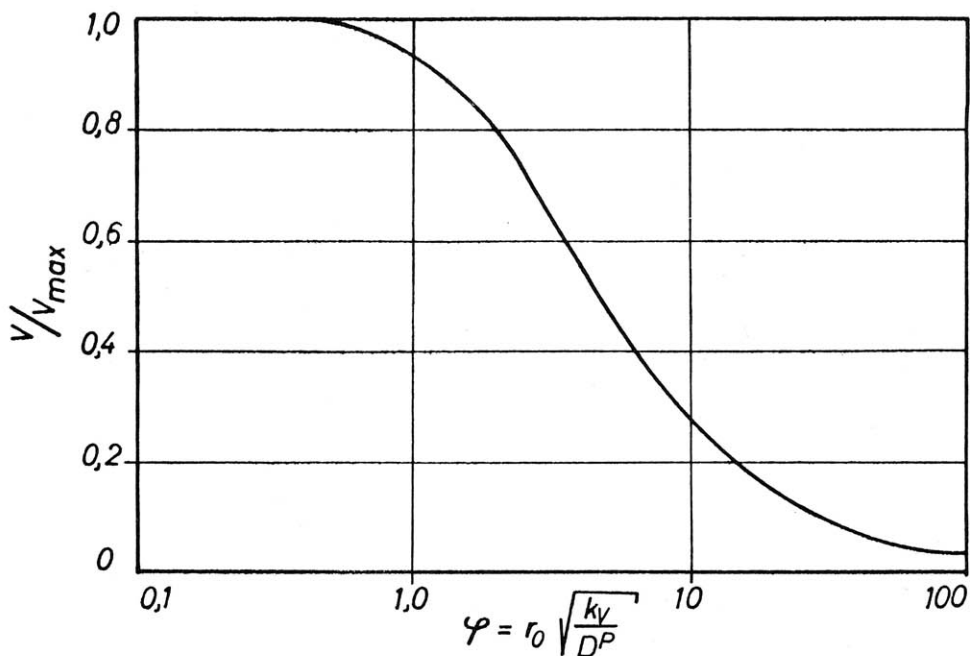
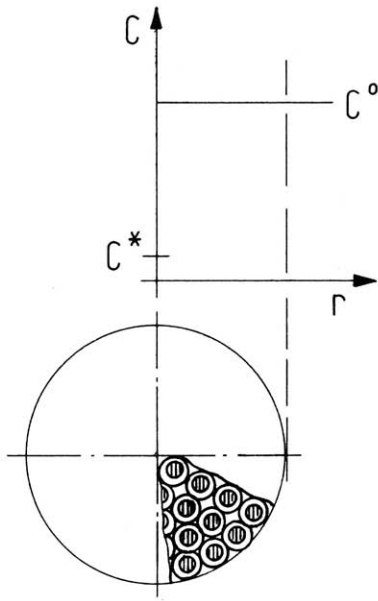
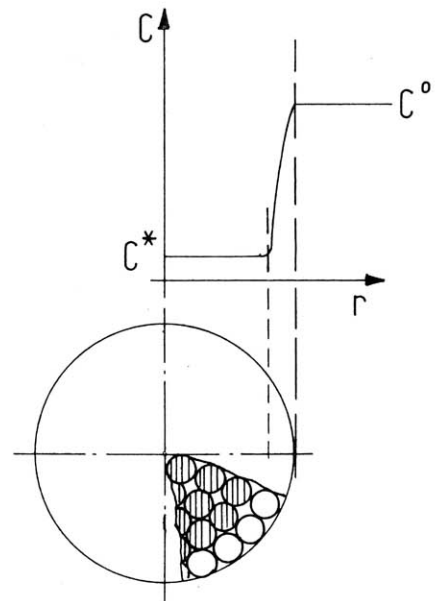


Bild 10: Universelle Thiele-Funktion für volumenbeständige Reaktionen 1. Ordnung

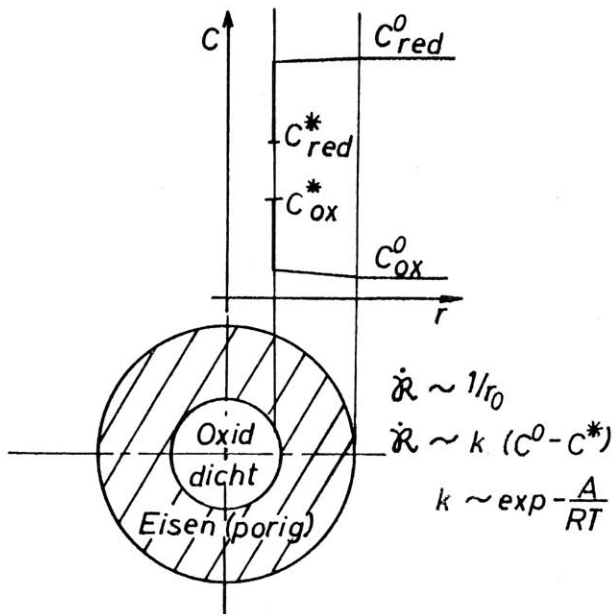


Phasengrenzreaktion
geschwindigkeitsbestimmend

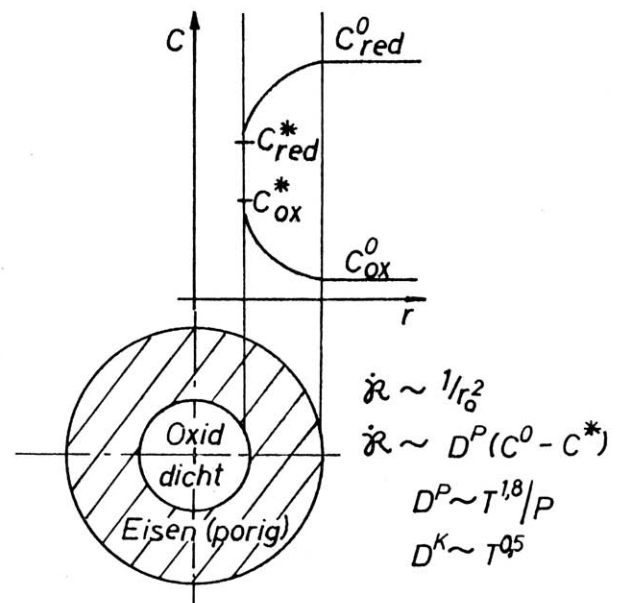


Gasdiffusion
geschwindigkeitsbestimmend

Bild 12: "Grain model" von Sohn und Szekeley zur Beschreibung der Reduktion poriger Oxid-Pellets



a) Phasengrenzreaktion
geschwindigkeitsbestimmend



b) Gasdiffusion
geschwindigkeitsbestimmend

Bild 13: Reduktion dichter Oxide

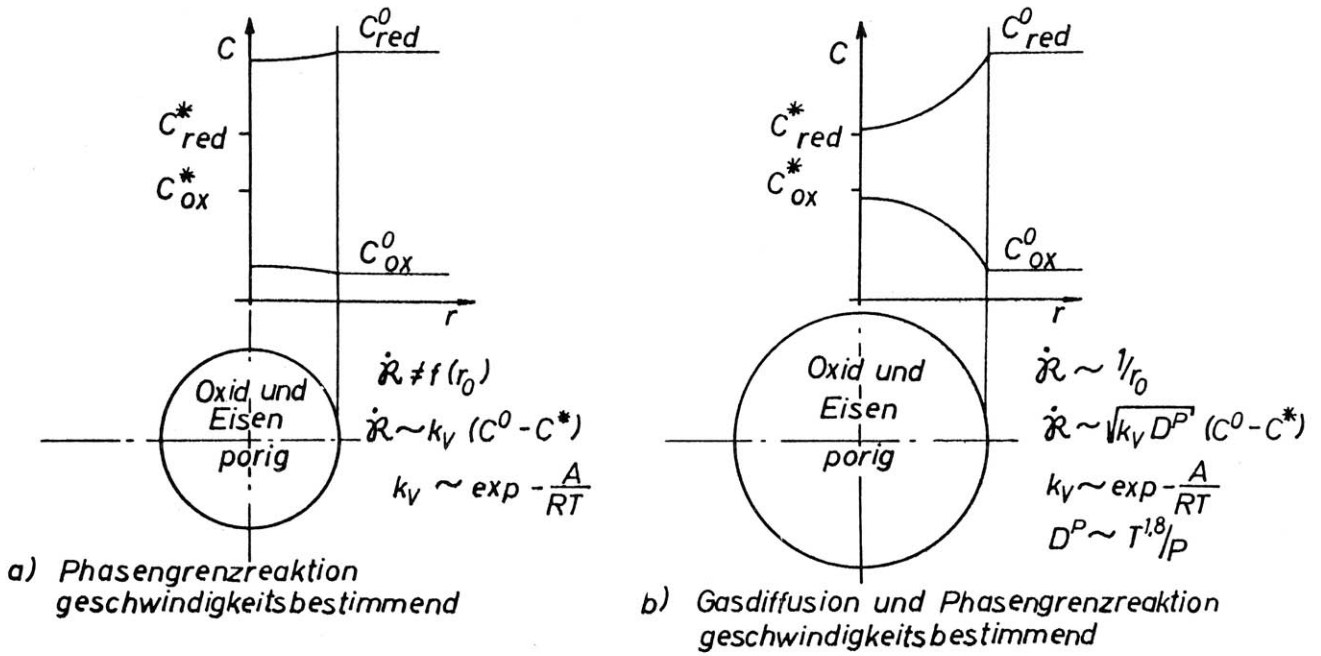


Bild 14: Reduktion poriger Oxide